

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年7月12日 (12.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/49898 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 18/18 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08166 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊森 徹  
(22) 国際出願日: 2000年11月20日 (20.11.2000) (IMORI, Toru) [JP/JP]. 熊谷正志 (KUMAGAYA, Masashi) [JP/JP]. 関口淳之輔 (SEKIGUCHI, Junnosuke) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県北茨城市華川町臼場187番地4 株式会社 日鉱マテリアルズ磯原工場内 Ibaraki (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 小松秀岳, 外(KOMATSU, Hideoka et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂4丁目13番5号 赤坂オフィスハイツ Tokyo (JP).  
特願2000/1645 2000年1月7日 (07.01.2000) JP  
特願2000/238047 2000年8月7日 (07.08.2000) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-8407 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR METAL PLATING, PRE-TREATING AGENT, AND SEMICONDUCTOR WAFER AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属めっき方法、前処理剤、それを用いた半導体ウェハー及び半導体装置

(57) Abstract: A method for metal plating which comprises admixing or reacting a noble metal compound as a catalyst with a silane coupling agent containing a functional group having the capability of capturing a metal, to thereby prepare a pre-treating agent, subjecting an article to be treated to the surface treatment with the pre-treating agent, and then subjecting the pre-treated article to electroless plating. The method permits the preparation without fail of metal-plated products also from a powder, a resin cloth and an article having a mirror surface such as a semiconductor wafer, which have been difficult to be metal-plated conventionally. Moreover, the employment of the method in fine wiring on the surface of a semiconductor wafer leads to the satisfactory coverage of a seed layer onto the inner wall of a via trench. As the silane coupling agent, a compound having an azole group, in particular, imidazole group is suitably used.

(57) 要約:

従来めっきの難しかった樹脂布、粉体、鏡面物などに簡易な方法で金属めっきする。

本発明の金属めっき方法は、金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と触媒となる貴金属化合物とをあらかじめ混合もしくは反応させた液を前処理剤として用い、被めっき物を表面処理した後に無電解めっきを行う。この方法によれば、粉体や樹脂布、半導体ウェハー等の鏡面物を確実に金属めっきできる。しかも、半導体ウェハーにこの方法を適用すると、微細配線時に、ビアトレレンチ内壁のシード層のカバレッジ不足を解消できる。シランカップリング剤として、アゾール基を有するもの、特にイミダゾールが好適に用いられる。



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

金属めっき方法、前処理剤、それを用いた半導体ウェハー及び半導体装置

### 技術分野

- 5      本発明は、導電性の低い材料や鏡面物や粉体などの表面上に無電解めっきにより金属めっきする方法に関する。さらに本発明は、半導体ウェハー上に銅配線を形成するための無電解めっき方法に関し、特に半導体ウェハー上に形成された微細なビアあるいはトレンチを、ボイドやシーム等の欠陥を発生させずに埋め込むことができる半導体ウェハーに好適な無電解めっき方法に関する。

10

### 背景技術

- 無電解金属めっき法は導電性のない下地に金属被膜を形成する方法の一つであり、樹脂基板にプリント配線を形成する場合などに利用されている。無電解めっきの前処理としてパラジウムなどの貴金属を触媒としてあらかじめ下地に付着させておく活性化と呼ばれる方法が一般的である。これまで、 $\text{SnCl}_2$ の塩酸性水溶液で処理した後 $\text{PdCl}_2$ 水溶液に浸漬処理してPdを吸着させたり、SnとPdを含んだコロイド溶液によりPdを表面に担持させる方法が使われてきた。これらの方法は毒性が高いSnを使用することや処理工程が複雑であるなど問題が多い。そこで最近、無電解めっきの触媒であるPdなどの貴金属を表面に担持させる方法として、これらの貴金属類と錯体を形成できる官能基を有するシランカップリング剤を使った方法がいろいろ提案されている(特公昭59-52701、特開昭60-181294、特開昭61-194183、特開平3-44149)。

- 25      しかしながら、上記のシランカップリング剤を使った方法の中で、めっき触媒固定剤とめっき触媒を別々に処理する方法、すなわちカップリング剤を被めっき物に吸着させた後触媒となる貴金属イオンを担持させる場合には、被めっき物の素材によっては密着性良く均一にめっきすることが困難であった。これは、カップリング剤処理により被めっき物の表面が改質されたり、貴金属イオンを効率良く担持できなかつたりするためと推察される。また、アミノシランカップリング

剤と塩化パラジウムの混合溶液を使用する方法においても、同様の理由のため、又はパラジウムが十分に触媒活性を示さないために、被めっき物の素材やめっき条件によっては均一にめっきできないことがあった。また、特に半導体ウェハーのような半導電性の鏡面物に対しては、この上に無電解めっきを行うべく、従来の  $\text{SnCl}_2$  を利用する処理法を適用しても触媒となる貴金属イオンを固定するのは困難であった。

ところで、半導体ウェハーの加工においては、従来は配線材料としてアルミニウムが主として用いられてきた。最近では、配線の集積度が高まることから、アルミニウムを電気伝導度の高い銅に代えて信号の遅延時間の増加を防ぐことが行われるようになった。銅配線の形成にはダマシン法が用いられるが、これは、シリコンウェハー上に配線パターンを形成後、バリア層及びシード層をスパッタリング法あるいはCVD法で成膜し、電気めっきで配線パターンを埋め込み、CMPで余分な析出銅を除去するというプロセスが一般的である。

シリコン等の半導体ウェハーの表面にLSI配線を形成する場合には、銅配線を埋め込むためのビア・トレンチを形成し、その表面に銅がシリコンに拡散することを防止するために、チタン、タンタル、タングステン又はこれらの窒化物（ナイトライド）等から選ばれるバリアメタルを、スパッタリング、CVD法等により  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  程度に被覆する。そして、従来はこのバリアメタル層の上に薄い銅の層（シード層）を、上記と同様にスパッタリング、CVD法等により被覆する。バリアメタルは、一般に電気抵抗が大きく、後で被覆する電気銅めっきにおいてウェハーの周辺部に設けられた接点周辺と中心部では電流密度の差が大きくなってしまいうために、予め電気抵抗の小さい銅を付与（薄く被覆）しておくものである。

しかしながら、LSI配線の配線パターンが益々微細になっていく中で、ビア・トレンチ径が小さくなるにつれ、上記の従来行われているスパッタリング法では、ビア・トレンチ内側壁のシード層のカバレッジが十分に取れず、その後の電気めっき時の欠陥（ボイドやシーム）発生の原因となる。また、CVD法ではカバレッジは改善されるものの、コストが非常に高いという問題がある。

### 発明の開示

本発明は、上記のような実情の上に、従来の無電解めっきが適用しにくかった粉体や鏡面物、樹脂布に対しても好適に無電解めっきが可能な、新規な金属めっき方法を提供することを目的とするものである。さらに、本発明は、鏡面物のうち特にシリコンウェハーなどの半導体ウェハーに対しても好適に無電解めっきが可能であり、半導体ウェハーの微細配線時に問題となるビア・トレンチ内壁のシード層のカバレッジ不足を解消し得る金属めっき方法を提供することを目的とするものである。

本発明者は鋭意検討した結果、金属捕捉能を有するシランカップリング剤をあらかじめ混合もしくは反応させた液で被めっき物を表面処理することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明によれば、

(1) 金属めっき方法であって、

金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させて前処理剤を調製し、

上記前処理剤で被めっき物を表面処理した後、

上記被めっき物を無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法、

(2) 上記金属捕捉能を持つ官能基がアゾール基であることを特徴とする (1) に記載の金属めっき方法、

(3) アゾール基を有するシランカップリング剤が、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする (2) に記載の金属めっき方法、

(4) 上記アゾール基がイミダゾール基であることを特徴とする (2) 又は

(3) に記載の金属めっき方法、

(5) 上記貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか一項に記載の金属めっき方法、

(6) 上記被めっき物が半導体ウェハーであることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれか一項に記載の金属めっき方法、

(7) 上記無電解めっきが、銅又はニッケルの無電解めっきであることを特徴とする(6)に記載の金属めっき方法、

(8) 上記銅又はニッケルの無電解めっきによって導電層が形成され、さらに、該導電層上に銅を電気めっきする(7)に記載の金属めっき方法、

5 (9) 金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させた液からなる金属めっき前処理剤、

(10) 上記金属捕捉能を持つ官能基がアゾール基である(9)に記載の金属めっき前処理剤、

10 (11) (6)～(8)のいずれか一項に記載の金属めっき方法で金属めっき層が形成された半導体ウェハー、

(12) (11)に記載の半導体ウェハーを用いた半導体装置、  
が提供される。

本発明は、無電解めっきの触媒となる貴金属イオンを捕捉する機能と、この貴金属イオンを被めっき物に固定する機能とを同一分子内に有する特定のシランカップリング剤を用いて、被めっき物を表面処理した後、無電解めっきすることを特徴とする。そのようなシランカップリング剤を用いることで、めっき工程を短縮出来るだけでなく、被めっき物に確実に触媒を固定することが可能となる。さらに、上述したようにウェハーのような半導電性の鏡面物上に触媒となる貴金属イオンを固定することは困難であったが、本発明においては触媒の捕捉機能と半導体ウェハー上への固着の両機能を同一分子内に有する処理剤を用いることにより、半導体ウェハー上に確実に触媒を固定することが可能となった。すなわち、金属捕捉能を持つ官能基が分子内に存在することにより、めっき触媒の活性を効果的に発現する電子状態、配向を取ることが可能となり、シランカップリング剤であることにより、半導体ウェハーをはじめとして従来めっきの難しかった被め

15

20

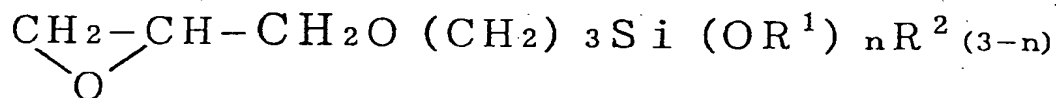
25

本発明に有用な金属捕捉能を持つ官能基としては、これらに制限されるものではないが、アミノ基、カルボキシル基、アゾール基、水酸基、メルカプト基などが挙げられる。これらの中でもアゾール基が特に好ましい。

アゾール基としては、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、ピラゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、オキサトリアゾール、チアトリアゾール、ベンダゾール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。中でもイミダゾール基が特に好ましい。ただし、アゾール化合物であるが、シランカップリング剤ではないイミダゾールを用いて前処理を行った場合は、均一性良くめっきされるものの被めっき物へのめっきの密着性が非常に小さい。

また本発明で用いるシランカップリング剤とは  $-SiX_1X_2X_3$  基を有する化合物であり、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  はアルキル基、ハロゲンやアルコキシ基などを意味し、被めっき物への固定が可能な官能基であればよい。 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  は同一でもまた異なってもよい。例えば、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応で得られたシランカップリング剤を例示することができる（特開平6-256358号公報）。

このようなアゾール系化合物と反応させるエポキシ基含有シラン化合物としては、



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素又は炭素数が1～3のアルキル基、 $n$  は1～3を表す。）

で示されるエポキシシランカップリング剤が好ましい。

アゾール系化合物と前記エポキシ基含有シラン化合物との反応は、特開平6-256358号公報に説示されている条件で行うことができる。例えば、80～200℃でアゾール系化合物1モルに対して0.1～10モルのエポキシ基含有シラン化合物を滴下して5分～2時間反応させる。その際、溶媒は特に不要であるが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶媒を用いてもよい。

本発明に使用する金属捕捉能を有するシランカップリング剤のその他の例として、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

貴金属化合物としては、無電解めっき液から被めっき物表面に銅やニッケルなどを析出させる際の触媒効果を示すパラジウム、銀、白金、金などの塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、アンモニウム塩などのアンミン錯体などが挙げられるが、特に塩化パラジウムが好ましい。貴金属化合物は、水溶液として用いる

ことが好ましく、処理する溶液中の濃度は、20～300 mg/Lが好ましい。

本発明の金属めっき方法によれば、被めっき物はその性状に制限されない。例えばガラス、セラミックなどの無機材料、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂などのプラスチック材料、そのフィルム、シート、繊維、必要によりガラス布基材などで補強されたエポキシ樹脂などの絶縁板などの絶縁物や、シリコンウェハーなどの半導体などの導電性の低い被めっき物に適用される。被めっき物は透明ガラス板、シリコンウェハー、その他半導体基板のような鏡面物であっても、また粉体であっても本発明の方法を好ましく適用することができる。このような粉体としては、例えばガラスビーズ、二硫化モリブデン粉末、酸化マグネシウム粉末、黒鉛粉末、炭化ケイ素粉末、酸化ジルコニウム粉末、アルミナ粉末、酸化ケイ素粉末、マイカフレーク、ガラス繊維、窒化ケイ素、テフロン粉末などがあげられる。

本発明でいう半導体ウェハーとは、シリコン系のウェハーはもちろん、ガリウム・ヒ素、ガリウム・リン、インジウム・リンなどの化合物半導体系のウェハーも含まれる。本発明の金属めっき方法によれば、半導体ウェハーの被めっき面の素材は制限されない。例えば、LSI配線を形成する場合には、蒸着、スパッタリング、CVD法等により成膜されたチタン、タンタル、タングステン、又はこれらの窒化物 (ナイトライド) 等から選ばれる導電性の低いバリアメタルが被めっき面となるが、いずれの場合も本発明の方法を好ましく適用することができる。



また、被めっき面がシリコンやその酸化膜の場合も、本発明の方法を好ましく適用することができる。

本発明の金属めっき方法では、無電解めっきする下地を上記の金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属イオンをあらかじめ混合もしくは  
5 は反応させて前処理剤を調製する。この前処理剤で被めっき物の表面処理をする際、前処理剤は適当な溶媒に溶解させて用いることができる。このときの溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、2-プロパノール、アセトン、トルエン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどやこれらを混合した溶液  
10 を使用できる。水を使用する場合には、特に被めっき物及びめっき条件により溶液のpHを最適化する必要がある。

表面処理をする際、前処理剤又は前処理剤を溶解させた溶液中の、金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤の濃度は、これに限ったものではないが、0.001～10重量%が好ましい。0.001重量%未満の場合、基材  
15 の表面に付着する化合物量が低くなりやすく、効果を得にくい。また、10重量%を超えると付着量が多すぎて乾燥しにくかったり、粉末の凝集を起こしやすくなる。

布状や板状の下地に対して表面処理を行う場合は、浸漬処理や刷毛塗り等の手法を用い、その後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定される  
20 ものではなく表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法であればよい。粉体に対しては、浸漬処理後に溶媒を揮発させて強制的に溶液中に含まれるシランカップリング剤を下地表面に付着させる方法がある。この他には、このシランカップリング剤の均一な成膜性により浸漬処理状態で下地表面に吸着が可能であることから、処理後に溶媒を濾過分離して湿った粉体を乾燥させる方法も可能で  
25 ある。付着状態によっては水洗のみで、後述する乾燥工程を省略できる場合もある。また、前処理（表面処理）をする温度は室温で十分であるが、被めっき物によっては加熱することが有効な場合もある。

めっき前処理を行う前に、被めっき物の洗浄を行ってもよい。特に密着性を要求される場合は従来のクロム酸などによるエッチング処理を用いてもよい。

表面処理後に使用した溶媒を揮発させるには、この溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分であるが、さらに60～120℃で3～60分間の加熱をすることが好ましい。溶媒として水を用いた場合は、乾燥工程を省略し表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめっき液に持ち込まないようにするため、水洗を十分に行う必要がある。

本発明の金属めっき方法では、上記の表面処理の後に、無電解めっきを行う。本発明により、この段階で銅、ニッケル、コバルト、スズ、金などの金属をめっきすることが出来る。このとき、めっきを行う前に還元剤を含む溶液で処理することが有効である場合もある。特に銅めっきの場合は、還元剤としてジメチルアミン—ボラン溶液などで処理するとよい。また、無電解めっきを行って金属薄膜を形成させ、導電性のない下地にある程度の導電性を持たせた後、電気めっきや卑なる金属との置換めっきを行うことも可能である。

本発明の金属めっき方法を半導体ウェハーに適用する場合は、従来のシード層成膜方法に替え、上述のように表面処理をすることによってバリアメタル上に触媒を付与後、銅又はニッケルを無電解めっきすることによりシード層を形成する。この方法により、微細配線の場合のビア・トレンチ内側壁のカバレッジ不足の問題を、CVD法よりも低コストで解決できる。銅を無電解めっきした場合は、シード層としてだけでなく、そのまま継続して配線の埋め込みを無電解めっきで行うことも可能である。無電解めっきは、触媒が被めっき面に均一に付着している場合は、被めっき面に対して均等に膜が成長するため、微細配線の場合にはシームが発生しやすい。しかし、本発明の方法による触媒付与を行うと、触媒は微細配線内壁により付着しやすくなる。触媒の付着量が多い場所ほど金属は析出しやすい傾向があるため、本発明の方法を用いることによって、微細配線埋め込み用に使用される電気銅めっき液のようなボトムアップ型の析出が起こり、シームを発生させずに微細配線を埋め込むことが可能となる。もちろん無電解銅めっきでシード層を形成後、電気銅めっきで配線の埋め込みを行うことも可能である。

半導体ウェハに対して本発明の金属めっき方法を用いる際には、ウェハを浸漬処理で表面処理した後に溶媒を揮発させる方法が一般的であるが、これに限定されるものではなく、表面に均一にシランカップリング剤を付着させる方法で

あればよい。表面処理を行う温度は室温でも十分であるが、加熱することによって触媒の付着速度、付着量を増やすことができる。加熱する場合の温度は30～80℃がよい。表面処理を行う際には、上述のように、前処理剤を適当な溶剤に溶解させた溶液を用いることができる。付着状態によっては水洗のみで、乾燥工程を省略できる場合もある。

ウェハーの表面処理後に使用した溶媒を揮発させるには、この溶媒の揮発温度以上に加熱して表面を乾燥すれば十分であるが、さらに60～120℃で3～6分間加熱することが好ましい。溶媒として水を用いた場合は乾燥工程を省略し、表面処理後水洗するだけでめっきを行うことも可能である。ただしこの際、触媒をめっき液中に持ち込まないようにするため、水洗を十分に行う必要がある。

一般に、無電解銅めっき液中には還元剤としてホルマリンが含まれている。しかし、近年環境への影響に対する問題の高まり等から、ホルマリンの使用は避けられる傾向にある。そこで、無電解ニッケルめっき液を使用すれば、この問題を解決できる。無電解ニッケルめっきの場合、被膜中には一般にリン又はホウ素が数%含まれるため、電気抵抗が高くなる。よって、無電解ニッケルめっきでシード層を形成する場合は、導通が得られる最低限の膜厚に抑える必要がある。

無電解銅めっき液、無電解ニッケルめっき液中には、一般に原料としてアルカリ成分が含まれていることが多い。アルカリ成分は配線材料では最も嫌われる不純物であるため、これらを含まない原料を使用しなければならない。例えば、pH調整用に使われる水酸化ナトリウムの代わりに、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドを使用するとよい。また、無電解ニッケルめっき液中の還元剤として、ジメチルアミン-ボランを使用するとよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例5で得られた、シリコンウェハー上に形成された銅めっき皮膜のSEM写真像である。

図2は、比較例6で得られた、シリコンウェハー上に形成された銅めっき皮膜のSEM写真像である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。実施例 1～4 及び比較例 1～5 では、本発明の金属めっき方法を用いて、布状の被めっき物にめっきを行った。実施例 5～8 及び比較例 6～7 では、本発明の金属めっき方法を用いて、半導体ウェハー上にめっきを行った。

#### 実施例 1

初めに、イミダゾールとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応を行い、生成物としてシランカップリング剤を得た。次に、このシランカップリング剤を 0.2 重量%含んだ水溶液に、室温で、塩化パラジウム水溶液を 150 mg/L になるように添加して、めっき前処理剤を調製した。このめっき前処理剤に布状のポリエステル樹脂を室温で 3 分間浸漬した後、ポリエステル布を流水で十分に水洗した。その後、このポリエステル布に、無電解ニッケルめっき液（日鉱メタルプレーティング製ニッケルめっき液 FM-0）を用いて 70℃で 5 分間めっきを行った。その結果、ポリエステル布は、一面に均一性、密着性ともに良好にニッケルめっきされた。

#### 実施例 2

実施例 1 で調製しためっき前処理剤にナイロン布を 3 分間室温で浸漬し、流水で十分に水洗した。その後、このナイロン布に、無電解ニッケルめっき液（日鉱メタルプレーティング製ニッケルめっき液 FM-0）を用いて 70℃で 5 分間めっきを行った。その結果、ナイロン布は、均一性、密着性ともに良好に一面にニッケルめっきされた。

#### 実施例 3

実施例 1 で調製したシランカップリング剤を 0.05 重量%を含んだ水溶液に、室温で、塩化パラジウム水溶液を 80 mg/L となるように添加して、めっき前処理剤を調製した。このめっき前処理剤に、ポリエステル布を 3 分間室温で浸漬し、このポリエステル布を流水で十分に水洗した。その後、このポリエステル布

に、無電解ニッケルめっき液（日鉱メタルプレーティング製ニッケルめっき液FM-0）を用いて、70℃で5分間めっきを行った。その結果、ポリエステル布は、均一性、密着性ともに良好に一面にニッケルめっきされた。

#### 5 実施例 4

実施例 1 で調製しためっき前処理剤に、布状のポリエステル樹脂を3分間室温で浸漬し、流水で十分に水洗した。次いで、このポリエステル布を、60℃に加熱したジメチルアミン-ボラン3.7 g/L水溶液に3分間浸漬した。その後、このポリエステル布に、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング製銅めっき液PM-0）を用いて、70℃で10分間めっきを行った。その結果、ポリエステル布は、均一性、密着性ともに良好に一面に銅めっきされた。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様にしてシランカップリング剤を得た。このシランカップリング剤のみを0.2重量%含んだ水溶液とし、これに布状のポリエステル樹脂を室温で3分間浸漬した。次いで、このポリエステル布を室温で塩化パラジウムを30 mg/L含む水溶液に3分間浸漬後、流水で十分に水洗した。その後、ポリエステル布に、無電解ニッケルめっき液（日鉱メタルプレーティング製ニッケルめっき液FM-0）を用いて70℃で5分間めっきを行った。その結果、ポリエステル布はほとんどニッケルめっきされなかった。

#### 比較例 2

比較例 1 において布状のポリエステル樹脂をナイロン布に変えた以外は、比較例 1 と同様にしてニッケルめっきを行った。その結果、ナイロン布はほとんどニッケルめっきされなかった。

#### 比較例 3

実施例 1 と同様のシランカップリング剤のみを0.2重量%含んだ水溶液に、布状のポリエステル樹脂を、室温で3分間浸漬した。次いで、このポリエステル

布を塩化パラジウムを 30 mg/L 含む水溶液に室温で 3 分間浸漬後、流水で十分に水洗した。その後、ポリエステル布を 60℃ に加熱したジメチルアミン—ボラン 3.7 g/L 水溶液に 3 分間浸漬後、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング製銅めっき液 PM-0）を用いて、70℃ で 10 分間めっきした。その結果、ポリエステル樹脂布はほとんど銅めっきされなかった。

#### 比較例 4

実施例 1 においてイミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物であるシランカップリング剤のかわりに γ-アミノプロピルトリエトキシシラン（関東化学製）を用いた以外は、実施例 1 と同様にポリエステル布にめっき処理を行った。その結果、ポリエステル樹脂布はほとんどニッケルめっきされなかった。

#### 比較例 5

実施例 1 においてイミダゾールと γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの等モル反応生成物の代わりにイミダゾールを用い、さらに塩化パラジウムの濃度を 300 mg/L にした以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリエステル布に無電解ニッケルめっきを行った。その結果、ポリエステル布は、めっき被覆性は良好だがめっき密着性は悪かった。

#### 実施例 5

以下の実施例 5～8 及び比較例 6～7 では、被めっき物として、微細なビアパターン付きのシリコンウェハーに TaN を 30 nm スパッタリングしたものを用いた。ビアのパターンは深さが 1 μm、穴径が 0.18 μm であった。

実施例 1 と同様のシランカップリング剤を 0.05 重量% 含んだ水溶液に、室温で塩化パラジウム水溶液を 150 mg/L になるように添加して、めっき前処理剤を調製した。このめっき前処理剤の液に上記シリコンウェハーを 60℃ で 10 分間浸漬し、流水で十分に水洗した。このシリコンウェハーを、60℃ に加熱したジメチルアミン—ボラン 10 g/L 水溶液に 15 分間浸漬後、流水で十分に

水洗した。その後、このシリコンウェハーに、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング（株）製銅めっき液NKM-554）を用いて60℃で1分間めっきを行った。その結果、銅はシリコンウェハー全面に密着性良好にめっきされた。さらに、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面SEM観察により確認した結果、図1に示すように、ボイド及びシームの発生は見られず、埋め込み性は良好であった。

#### 実施例6

実施例1と同様のシランカップリング剤0.05重量%を含んだ水溶液に、室温で塩化パラジウム水溶液を200mg/Lになるように添加して、めっき前処理剤を調製した。このめっき前処理剤に、上記シリコンウェハーを60℃で5分間浸漬し、流水で十分に水洗した。その後、シリコンウェハーを、無電解ニッケルめっき液（日鉱メタルプレーティング（株）製ニッケルめっき液Ni-B）を用いて65℃で4秒間めっき後、流水で十分に水洗した。さらに、シリコンウェハーに、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング（株）製銅めっき液NKM-554）を用いて、60℃で1分間めっきを行った。その結果、銅はシリコンウェハー全面に密着性良好にめっきされた。さらに、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面SEM観察により確認した結果、ボイド及びシームの発生は見られず、埋め込み性は良好であった。

20

#### 実施例7

実施例1と同様のシランカップリング剤を0.1重量%含んだ水溶液に、室温で塩化パラジウム水溶液を150mg/Lになるように添加して、めっき前処理剤を調製した。このめっき前処理剤に、上記シリコンウェハーを60℃で10分間浸漬し、流水で十分に水洗した。次いで、シリコンウェハーを60℃に熱したジメチルアミン-ボラン10g/L水溶液に15分間浸漬後、流水で十分に水洗した。このシリコンウェハーを、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング（株）製銅めっき液NKM-554）を用いて、60℃で30秒間めっきし、その後流水で十分に水洗した。さらに、シリコンウェハー上に、電気銅めっき液

25

- (銅 20 g/L、硫酸 200 g/L、塩素 70 mg/L、ポリエチレングリコール (分子量 15000) 13 μmol/L、二硫化ビス (3 スルホプロピル) ニナトリウム 20 μmol/L) を用いて、カソード電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> で、室温で 1 μm 相当のめっきを行った。その結果、銅はシリコンウェハー全面に密着性良好にめっきされた。さらに、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面 SEM 観察により確認した結果、ボイド及びシームの発生は見られず、埋め込み性は良好であった。

### 実施例 8

- 10 実施例 1 と同様のシランカップリング剤を 0.05 重量% 含んだ水溶液に、室温で塩化パラジウム水溶液を 100 mg/L になるように添加して、めっき前処理剤を調製した。この前処理剤に、上記シリコンウェハーを 60℃ で 5 分間浸漬し、流水で十分に水洗した。次いで、シリコンウェハーを無電解ニッケルめっき液 (日鉱メタルプレーティング (株) 製ニッケルめっき液 Ni-B) を用いて、
- 15 65℃ で 4 秒間めっき後、流水で十分に水洗した。さらに、このシリコンウェハー上に、電気銅めっき液 (銅 16 g/L、硫酸 240 g/L、塩素 50 mg/L、ポリエチレングリコール (分子量 3350) 90 μmol/L、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム 40 μmol/L) を用いて、カソード電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> で、室温で 1 μm 相当のめっきを行った。その結果、銅はシリコンウェハー全面に密着性良好にめっきされた。さらに、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面 SEM 観察により確認した結果、ボイド及びシームの発生は見られず、埋め込み性は良好であった。

### 比較例 6

- 25 上記シリコンウェハー上に、さらに銅を 100 nm スパッタリングした。このウェハーに、電気銅めっき液 (銅 20 g/L、硫酸 200 g/L、塩素 70 mg/L、ポリエチレングリコール (分子量 15000) 13 μmol/L、二硫化ビス (3 スルホプロピル) ニナトリウム 20 μmol/L) を用いて、カソード電流密度 1 A/dm<sup>2</sup> で、室温で 1 μm 相当のめっきを行った。その結果、銅は



シリコンウェハー上に密着性良好にめっきされた。しかし、微細なビアパターンへの埋め込み性を劈開断面SEM観察により確認した結果、図2に示すように、ボイドが確認された。

#### 5 比較例 7

上記シリコンウェハーを $\text{SnCl}_2$ の塩酸性水溶液で処理し、さらに $\text{PdCl}_2$ 水溶液に浸漬処理後、流水で十分に水洗した。次いで、このウェハー上に、無電解銅めっき液（日鉱メタルプレーティング（株）製銅めっき液NKM-554）を用いて、 $60^\circ\text{C}$ で1分間めっきを行った。その結果、銅はシリコンウェハー上にほとんどめっきされなかった。

#### 産業上の利用可能性

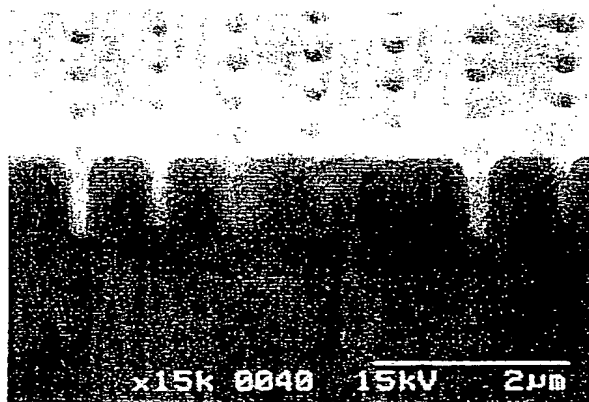
以上説明したように、本発明の新規なめっき法によれば、簡単な工程で、従来めっきが不可能とされていた粉体や樹脂布等の基材にも、無電解めっきを行うことが可能となる。さらに、本発明のめっき方法によれば、従来困難であった半導体ウェハーのような半導電性の鏡面物上に対しても触媒となる貴金属イオンを固定することができ、無電解めっきが容易に行える。それと共に、このことにより、課題であったLSIの微細配線形成時のビア・トレンチ内壁のシード層のカバレッジ不足を解消することができる。

## 請求の範囲

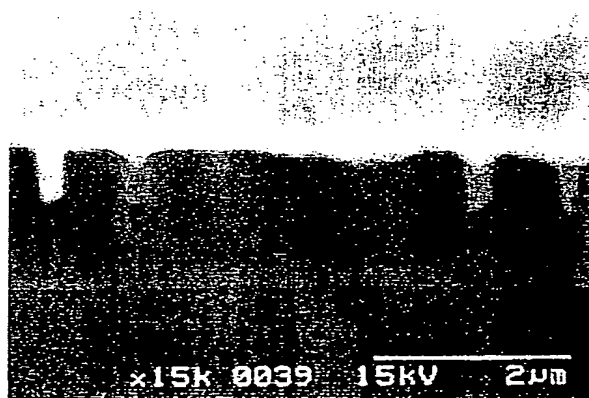
1. 金属めっき方法であって、  
金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させて前処理剤を調製し、  
上記前処理剤で被めっき物を表面処理した後、  
上記被めっき物を無電解めっきすることを特徴とする金属めっき方法。
2. 上記金属捕捉能を持つ官能基がアゾール基であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の金属めっき方法。
3. アゾール基を有するシランカップリング剤が、アゾール系化合物とエポキシシラン系化合物との反応により得られたシランカップリング剤であることを特徴とする請求の範囲 2 に記載の金属めっき方法。
4. 上記アゾール基がイミダゾール基であることを特徴とする請求の範囲 2 又は 3 に記載の金属めっき方法。
5. 上記貴金属化合物がパラジウム化合物であることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の金属めっき方法。
6. 上記被めっき物が半導体ウェハーであることを特徴とする請求の範囲 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の金属めっき方法。
7. 上記無電解めっきが、銅又はニッケルの無電解めっきであることを特徴とする請求の範囲 6 に記載の金属めっき方法。
8. 上記銅又はニッケルの無電解めっきによって導電層が形成され、さらに、該導電層上に銅を電気めっきする請求の範囲 7 に記載の金属めっき方法。
9. 金属捕捉能を持つ官能基を有するシランカップリング剤と貴金属化合物をあらかじめ混合又は反応させた液からなる金属めっき前処理剤。
10. 上記金属捕捉能を持つ官能基がアゾール基である請求の範囲 9 に記載の金属めっき前処理剤。
11. 請求の範囲 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の金属めっき方法で金属めっき層が形成された半導体ウェハー。
12. 請求の範囲 11 に記載の半導体ウェハーを用いた半導体装置。

1 / 1

第1図



第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08166

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23C18/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23C18/16-18/52, H05K3/18, H01L21/288

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.          |
|-----------|---|--------------------------------|
| X<br>Y    | JP, 63-227784, A (Toyobo Co., Ltd.),<br>22 September, 1988 (22.09.88),<br>Claims; examples 1 to 4 (Family: none)          | 1, 5, 7, 9<br>2-4, 6, 8, 10-12 |
| X<br>Y    | EP, 328263, A (Hitachi Chemical Co., Ltd),<br>16 August, 1989 (16.08.89),<br>Claims<br>& JP, 1-279764, A & US, 4986848, A | 1, 5, 7, 9<br>2-4, 6, 8, 10-12 |
| X<br>Y    | JP, 63-270474, A (Minoru TSUDA),<br>08 November, 1988 (08.11.88),<br>Claims (Family: none)                                | 1, 7, 9<br>2-6, 8, 10-12       |
| Y         | JP, 11-92482 (Japan Energy Co.),<br>06 April, 1999 (06.04.99),<br>Claims (Family: none)                                   | 2-4, 10                        |
| Y         | JP, 6-256358, A (Japan Energy Co.),<br>13 September, 1994 (13.09.94),<br>Claims (Family: none)                            | 2-4, 10                        |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 February, 2001 (19.02.01)

Date of mailing of the international search report  
27 February, 2001 (27.02.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08166

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | GB, 2324538, A (Japan Energy Co.),<br>28 October, 1998 (28.10.98),<br>Claims<br>& JP, 10-298788, A | 2, 10                 |
| Y         | JP, 1-117089 (Mitsumi Electric Co., Ltd.),<br>09 May, 1989 (09.05.89),<br>Claims (Family: none)    | 7-8                   |
| Y         | JP, 11-288940, A (Motorola Inc.),<br>19 October, 1999 (19.10.99),<br>Claim 1<br>& CN, 1226080, A   | 7-8, 11-12            |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08166

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C18/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23C18/16-18/52, H05K3/18, H01L21/288

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号                         |
|-----------------|---|--|
| <u>X</u><br>Y   | JP, 63-227784, A (東洋紡績株式会社),<br>22. 9月. 1988 (22. 09. 88),<br>特許請求の範囲, 実施例1-4 (ファミリーなし)                                   | <u>1, 5, 7, 9</u><br>2-4, 6, 8,<br>10-12 |
| <u>X</u><br>Y   | EP, 328263, A (Hitachi Chemical<br>Co., Ltd), 16. 8月. 1989 (16. 08. 89),<br>特許請求の範囲 & JP, 1-279764, A<br>& US, 4986848, A | <u>1, 5, 7, 9</u><br>2-4, 6, 8,<br>10-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 02. 01

国際調査報告の発送日

27. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

4E 8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

| C (続き) 関連すると認められる文献 |  |                                 |
|---------------------|--|---------------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号                |
| <u>X</u><br>Y       | JP, 63-270474, A (津田 穰),<br>8. 11月. 1988 (08. 11. 88),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                    | <u>1, 7, 9</u><br>2-6, 8, 10-12 |
| Y                   | JP, 11-92482 (株式会社ジャパンエナジー),<br>6. 4月. 1999 (06. 04. 99),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                 | 2-4, 10                         |
| Y                   | JP, 6-256358, A (株式会社ジャパンエナジー),<br>13. 9月. 1994 (13. 09. 94),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)             | 2-4, 10                         |
| Y                   | GB, 2324538, A (Japan Energy Co.)<br>28. 10月. 1998 (28. 10. 98), 特許請求の範囲<br>& JP, 10-298788, A | 2, 10                           |
| Y                   | JP, 1-117089 (ミツミ電機株式会社),<br>9. 5月. 1989 (09. 05. 89)<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)                     | 7-8                             |
| Y                   | JP, 11-288940, A (モトローラ・インコーポレイテッ<br>ド), 19. 10月. 1999 (19. 10. 99), 請求項1<br>& CN. 1226080, A  | 7-8<br>11-12                    |